

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 1月29日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-019995

[ST.10/C]:

[JP2003-019995]

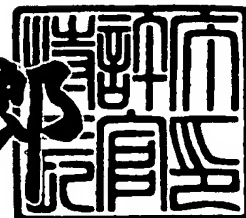
出 願 人
Applicant(s):

パイオニア株式会社

2003年 6月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3050025

【書類名】 特許願

【整理番号】 57P0411

【提出日】 平成15年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 29/78
H01L 51/00

【発明の名称】 有機半導体素子及びその製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パイオニア株式会社 総合研究所内

【氏名】 内田 慶彦

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パイオニア株式会社 総合研究所内

【氏名】 中村 健二

【特許出願人】

【識別番号】 000005016

【氏名又は名称】 パイオニア株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079119

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤村 元彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016469

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006557

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機半導体素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電流チャンネルとして作用する有機半導体層と、絶縁特性を有する材料からなるゲート絶縁層と、前記ゲート絶縁層を介して前記半導体層に対向する位置に設けられたゲート電極と、前記ゲート電極を挟む位置において前記有機半導体層に接続したソース電極とドレイン電極と、を含む有機半導体素子であって、

前記ゲート電極と前記ゲート絶縁層の間にゲート電極材の酸化物からなるゲート酸化膜を含み、

前記ゲート絶縁層は有機化合物からなる、ことを特徴とする有機半導体素子。

【請求項 2】 前記ゲート絶縁層は有機溶媒に可溶な樹脂から形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

【請求項 3】 前記ゲート絶縁層は有機溶媒に可溶なモノマー若しくはオリゴマーから得られた樹脂から形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

【請求項 4】 前記ゲート酸化膜は陽極酸化法により形成されることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

【請求項 5】 前記ゲート電極は A 1 若しくは T a からなることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

【請求項 6】 前記有機半導体層は低分子有機化合物からなることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

【請求項 7】 前記有機半導体層は高分子有機化合物からなることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

【請求項 8】 前記ゲート酸化膜と前記ゲート絶縁層の間に無機材料を含む中間層を有することを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

【請求項 9】 電流チャンネルとして作用する有機半導体層と、絶縁特性を有する材料からなるゲート絶縁層と、前記ゲート絶縁層を介して前記半導体層に対向する位置に設けられたゲート電極と、前記ゲート電極を挟む位置において前

記有機半導体層に接続したソース電極とドレイン電極と、を含む有機半導体素子の製造方法であって、

前記ゲート電極を酸化させて前記ゲート酸化膜を形成するゲート電極酸化工程と、

前記ゲート酸化膜を覆うように有機化合物からなる前記ゲート絶縁層を形成するゲート絶縁層形成工程と、を含むことを特徴とする有機半導体素子の製造方法

【請求項 1 0】 前記ゲート酸化膜形成工程は陽極酸化工程を含むことを特徴とする請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 1 1】 前記ゲート絶縁層形成工程はスピコート法によって樹脂材料を配置する樹脂材料配置工程を含むことを特徴とする請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 1 2】 前記ゲート絶縁層形成工程は加熱処理により樹脂硬化を行う樹脂硬化工程を含むことを特徴とする請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 1 3】 前記ゲート絶縁層形成工程は光照射により樹脂硬化を行う樹脂硬化工程を含むことを特徴とする請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 1 4】 前記ゲート酸化膜形成工程と前記ゲート絶縁層形成工程の間に無機材料を含む中間層を形成する中間層形成工程を含むことを特徴とする請求項 9 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機半導体素子及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

ダイオードや信号処理に必要なスイッチや増幅機能を行うトランジスタに用いられる半導体には、高いキャリア移動度や、低い暗電流や、低い駆動電圧や、複雑な素子構造などの性能が要求されるので、シリコンに代表される無機半導体が、広く用いられている。

【0003】

一方、半導体層が有機化合物からなる有機半導体素子を有機エレクトロルミネセンスなどの有機材料からなる電氣的素子を駆動する駆動素子として使用することが検討されている。有機材料からなる電氣的素子と有機半導体素子の製造工程に共通する部分が多いことから、両素子の製造装置を共通にできるなどの利点を有するからである。

【0004】

図1に示される如く、有機半導体薄膜を用いた薄膜トランジスタ1（以下有機TFTと称する）は、基板2から順に、ゲート電極3と、ゲート電極3を絶縁するゲート絶縁層4と、電流チャンネルとして作用する有機半導体層5と、が積層されている。有機半導体層5にはソース電極6とドレイン電極7とが接続されている。ゲート電極3としてはNi、Cr等が、ゲート絶縁層4にはSiO₂、SiN等の無機材料若しくはポリメチルメタクリレート（以下PMMAと称する）等の樹脂が、有機半導体層5にはペンタセン等が、それぞれ用いられている。

【0005】

かかる構成の有機TFTは、ゲート電極の電位を変化させることによって、有機半導体層内にキャリアがない領域である空乏層の厚さを変化させて、ソース電極ードレイン電極間を流れる電流を制御する。

上記構造を有する有機TFTのうち、ゲート絶縁層4をPMMAとし且つ有機半導体層5をペンタセンとした有機TFT1は、ゲート絶縁層をSiO₂とした有機TFTに比べて、有機半導体のキャリア移動度が高いことが報告されている（例えば非特許文献1参照。）。

【0006】

【非特許文献1】

「軽く、そして柔らかい有機トランジスタがディスプレイの姿を変える」、日経エレクトロニクス2001年10月8日号、Vol. 806、日経BP社、p. 55-62

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、PMMA等の有機材料は絶縁強度が低い故、上記の如き構造の有機TFTの耐压特性が不十分であるということが判った。

本発明が解決しようとする課題には、上記した問題が1例として挙げられる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の有機半導体素子は、電流チャンネルとして作用する有機半導体層と、絶縁特性を有する材料からなるゲート絶縁層と、前記ゲート絶縁層を介して前記半導体層に対向する位置に設けられたゲート電極と、前記ゲート電極を挟む位置において前記有機半導体層に接続したソース電極とドレイン電極と、を含む有機半導体素子であって、前記ゲート電極と前記ゲート絶縁層の間にゲート電極材の酸化物からなるゲート酸化膜を含み、前記ゲート絶縁層は有機化合物からなる、ことを特徴とする。

【0009】

請求項9に記載の有機半導体素子の製造方法は、電流チャンネルとして作用する有機半導体層と、絶縁特性を有する材料からなるゲート絶縁層と、前記ゲート絶縁層を介して前記半導体層に対向する位置に設けられたゲート電極と、前記ゲート電極を挟む位置において前記有機半導体層に接続したソース電極とドレイン電極と、を含む有機半導体素子の製造方法であって、前記ゲート電極を酸化させて前記ゲート酸化膜を形成するゲート電極酸化工程と、前記ゲート酸化膜を覆うように有機化合物からなる前記ゲート絶縁層を形成するゲート絶縁層形成工程と、を含むことを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を図面を参照しつつ説明する。

図2に示す如く、本発明によるトップコンタクト型の有機TFT1Aは、ガラス、プラスチック等の絶縁性材料からなる基板2の上にゲート電極3を備えている。ゲート電極3は、Ta、Al等の金属からなる。

【0011】

ゲート電極3の表面には、ゲート電極材の酸化物からなるゲート酸化膜8が設

けられている。ゲート酸化膜 8 は、ゲート電極 3 を酸化させることによって得られる。例えば、ゲート電極が Ta であればゲート酸化膜は Ta_2O_5 であり、ゲート電極が Al であればゲート酸化膜は Al_2O_3 である。上記酸化膜は、例えば陽極酸化法を用いて形成される。

【0012】

ゲート酸化膜 8 の上には有機化合物からなるゲート絶縁層 4 が設けられている。ゲート絶縁層 4 は、例えば有機溶媒に可溶な樹脂又は有機溶媒に可溶なモノマー若しくはオリゴマーから得られた樹脂から形成される。材料の例として、PMMA、パリレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルフォン、ポリイミド、フェノールノボラック、ベンゾシクロブテン、ポリビニルフェノール、ポリクロロピレン、ポリエステル、ポリオキシメチレン、ポリサルフォン、ポリパラキシレン等の樹脂、または上記樹脂のモノマー若しくはオリゴマーが使用できる。

【0013】

なお、ゲート絶縁層 4 は、単層からなる場合に限定されず、複数の有機絶縁膜からなることとしても良い。

一般に、金属酸化物は有機化合物に比べて絶縁強度が高い故に、上記の如きゲート酸化膜 8 の上にゲート絶縁層 4 を設ける構造とすることで、ゲート絶縁層 4 に使用される有機材料の絶縁強度を有機材料単独でゲート絶縁層 4 を形成する場合よりも低くしても、全体として高い絶縁強度を有する半導体素子が得られる。したがって、ゲート絶縁層は、絶縁性以外の特性に優れた材料（例えば耐熱性に優れた材料、微細加工が容易な材料、低コストの材料等）を用いることもできる。

【0014】

ゲート絶縁層 4 の上に、有機半導体層 5 が設けられている。有機半導体層 5 は、ゲート酸化膜 8 及びゲート絶縁層 4 を介して、ゲート電極 3 に対向している。有機半導体層 5 の材料として、低分子半導体材料及び高分子半導体材料が使用できる。

低分子半導体材料は、例えば、テトラセン、クリセン、ペンタセン、ピレン、ペリレン、コロネン等の縮合芳香族炭化水素及びこれらの誘導体、銅フタロシアニン、ルテチウムビスフタロシアニン等のポルフィリンとフタロシアニン化合物の金属錯体などが挙げられる。

【0015】

高分子半導体材料は、例えば、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリフェニレンビニレン等の共役炭化水素ポリマー、及びこれらの共役炭化水素ポリマーのオリゴマーを含む誘導体、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフラン、ポリピリジン、ポリチェニレンビニレン等の共役複素環式ポリマー、及びこれらの共役複素環式ポリマーのオリゴマーを含む誘導体などが挙げられる。

【0016】

なお、有機半導体層5は単一材料の薄膜からなる場合に限定されず、例えばドーパントがドーブされた薄膜、複数の有機半導体材料を用いて多層化された薄膜としても良い。

有機半導体層5の少なくとも一部とゲート絶縁層4の上には、有機半導体層5に電氣的に接続するようソース電極6及びドレイン電極7が設けられている。ソース電極6及びドレイン電極7は、Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Au, As, Se, Te, Al, Cu, Ag, Mo, W, Mg, Zn等が用いられる。

【0017】

なお、有機TFETは上記構造に限定されるものではなく、例えば図3に示す如きボトムコンタクト型の構造を有することもできる。

また、ゲート電極3は、絶縁特性を有する酸化物を形成できる材料であれば良く、上記材料に限定されない。例えば、Ti、Mg及びそれらの合金などが使用できる。

【0018】

また、ゲート絶縁層の材料は、有機半導体の結晶成長を良好にする材料（例えば半導体結晶の配向性を向上させる有機材料など）を用いても良い。

更に、ゲート酸化膜8とゲート絶縁層4の間に、無機化合物を含む中間層（図

示せず) を設けても良い。該中間層は、例えば SiO_2 、 SiN 、 SiON 等の無機化合物からなる。

【0019】

図4に示した工程によって、上記の如き構成の有機TFTが製造される。

ゲート電極形成工程S1において、基板上にTaのゲート電極が設けられる。このゲート電極形成工程S1では、例えばスパッタリング法が用いられる。形成されるゲート電極の膜厚は2200Åである。

ゲート酸化膜形成工程S2において、ゲート電極にゲート電極材を酸化して得られるゲート酸化膜が形成される。このゲート電極形成工程S2では、陽極酸化法が用いられる。陽極酸化法は、ゲート電極を陽極とし且つメッシュ状のPt電極を陰極として、基板ごとリン酸1%溶液に浸して70Vの電圧を2時間連続印加してゲート酸化膜を形成する方法である。上記陽極酸化法によって、ゲート電極上に980Åの厚さの Ta_2O_5 が形成され、これをゲート酸化膜とする。ゲート酸化膜が、ゲート電極を酸化することによって得られることから、新たな絶縁材料を使用することなく絶縁層を形成することができるので、コストを減らすことができる。

【0020】

ゲート絶縁層形成工程S3は、ゲート酸化膜が設けられた基板にPMMA2%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液をスピコート法を用いて配置する樹脂材料配置工程と、120℃で30分間加熱処理して樹脂を硬化させる樹脂硬化工程と、を含む。ゲート絶縁層処理工程S3によって、700ÅのPMMAからなるゲート絶縁層が形成される。スピコート法を用いて樹脂材料を配置することによって、樹脂表面を平坦にすることができる。

【0021】

有機半導体層形成工程S4において、真空蒸着法を用いてゲート絶縁層上に500Åのペンタセンが成膜される。このペンタセン膜からなる有機半導体層は、大なる結晶粒を有する。なんとなれば、下地となるゲート絶縁層の表面が平坦になっている故、ゲート絶縁層上でペンタセン分子が整列し易くなったことによる。

と考えられるからである。

【 0 0 2 2 】

ソース電極・ドレイン電極形成工程 S 5 において、真空蒸着法によりソース電極及びドレイン電極が有機半導体層に電氣的に接続されるように形成される。

なお、樹脂材料配置工程は、上記の如きスピンコート法によって樹脂材料を配置する方法に限定されず、キャストイング法、ラングミュアープロジェクト法（LB 法）、プラズマ重合法、CVD 法等の種々の成膜方法が使用できる。

【 0 0 2 3 】

また、樹脂硬化工程は、加熱により硬化する方法に限定されず、光照射による硬化方法などを用いても良い。

また、ゲート酸化膜形成工程とゲート絶縁層形成工程の間に無機材料を含む中間層を形成する中間層形成工程を含むこととしても良い。

上記の如き工程で得られた有機 TFT について、特性測定を行った。なお、比較サンプルとして、ゲート電極にゲート絶縁層が設けられていない点の他は本発明の有機トランジスタと同じ構造を有するトランジスタを用いた。

【 0 0 2 4 】

本発明による有機トランジスタのキャリア移動度は、 $0.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。一方比較サンプルのキャリア移動度は $0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。上記の如くキャリア移動度が改善したのは、ゲート絶縁層を有機材料とすることによって、有機半導体材料とゲート絶縁層材料の間の分子間力が効果的に作用して半導体材料の絶縁層への付着性が向上し、より大なる有機半導体の結晶が形成されたことによるものと考えられる。

【 0 0 2 5 】

陽極酸化によって形成されたゲート酸化膜 Ta_2O_5 の絶縁強度は $2.4 \text{ MV}/\text{cm}$ であった。一方 PMMA からなるゲート絶縁層の絶縁強度は $2.0 \text{ kV}/\text{cm}$ であった。従って、有機化合物からなるゲート絶縁層の他にゲート酸化膜を設けることによって、素子全体として絶縁強度が高まった。

電流チャンネルとして作用する有機半導体層と、絶縁特性を有する材料からなるゲート絶縁層と、前記ゲート絶縁層を介して前記半導体層に対向する位置に設

けられたゲート電極と、前記ゲート電極を挟む位置において前記有機半導体層に接続したソース電極とドレイン電極と、を含む有機半導体素子であって、前記ゲート電極と前記ゲート絶縁層の間にゲート電極材の酸化物からなるゲート酸化膜を含み、前記ゲート絶縁層は有機化合物からなる、ことを特徴とする有機半導体素子によれば、ゲート絶縁層に有機化合物を使用することによって有機半導体結晶の結晶粒を大きくすることができる故にキャリア移動度が高い有機半導体素子を得ることができる上に、ゲート酸化膜を設けることによって有機半導体素子全体の絶縁強度を高めることができる。

【0026】

電流チャンネルとして作用する有機半導体層と、絶縁特性を有する材料からなるゲート絶縁層と、前記ゲート絶縁層を介して前記半導体層に対向する位置に設けられたゲート電極と、前記ゲート電極を挟む位置において前記有機半導体層に接続したソース電極とドレイン電極と、を含む有機半導体素子の製造方法であって、前記ゲート電極を酸化させて前記ゲート酸化膜を形成するゲート電極酸化工程と、前記ゲート酸化膜を覆うように有機化合物からなる前記ゲート絶縁層を形成するゲート絶縁層形成工程と、を含むことを特徴とする有機半導体素子の製造方法によれば、ゲート電極の酸化膜がゲート電極材料を酸化して得られる故、新たな絶縁材料を付加する工程を設けることなく絶縁強度が高い有機半導体素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

従来の有機半導体素子の構造を示す断面図である。

【図2】

本発明によるトップコンタクト型有機半導体素子の構造を示す断面図である。

【図3】

本発明によるボトムコンタクト型有機半導体素子の構造を示す断面図である。

【図4】

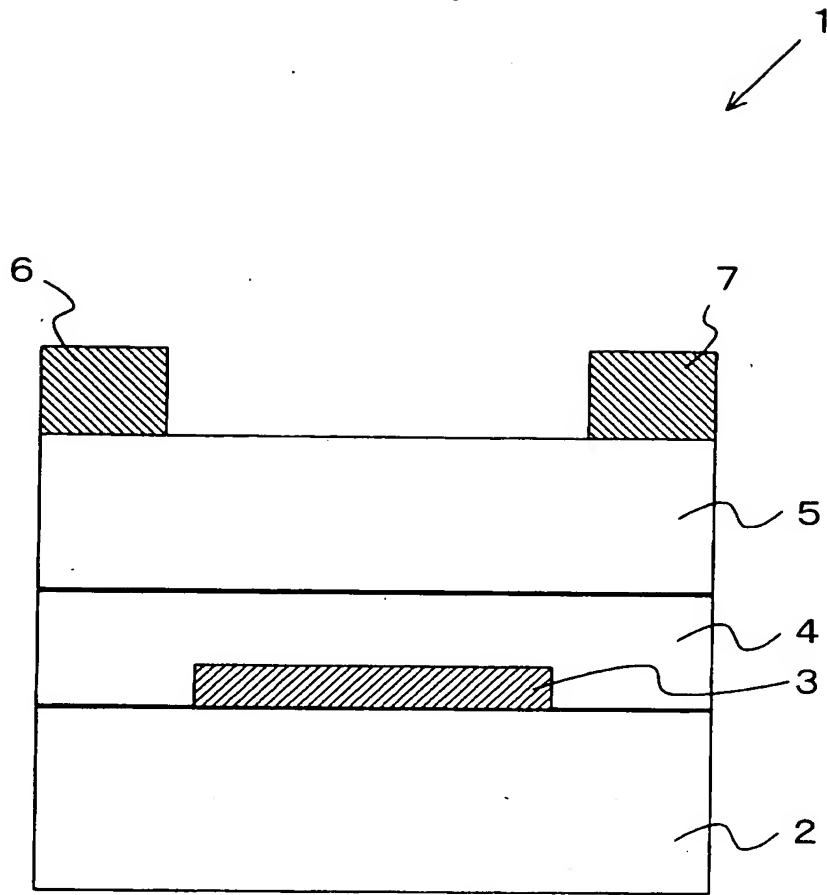
図2の有機半導体素子を製造するフロー図である。

【符号の簡単な説明】

- 1、1 A 有機 T F T
- 2 基板
- 3 ゲート電極
- 4 ゲート絶縁層
- 5 有機半導体層
- 6 ソース電極
- 7 ドレイン電極
- 8 ゲート酸化膜

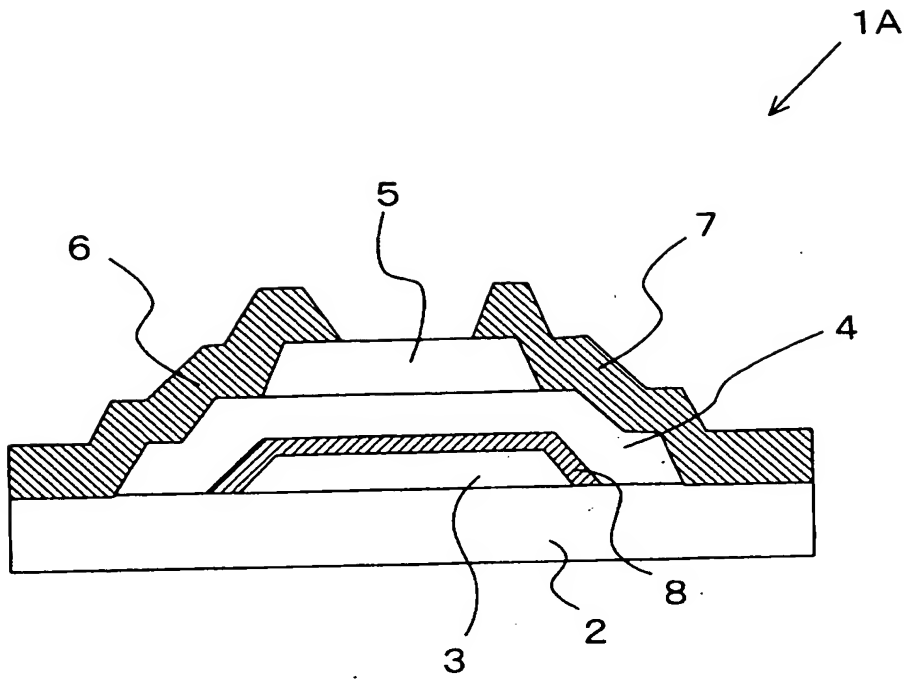
【書類名】 図面

【図1】

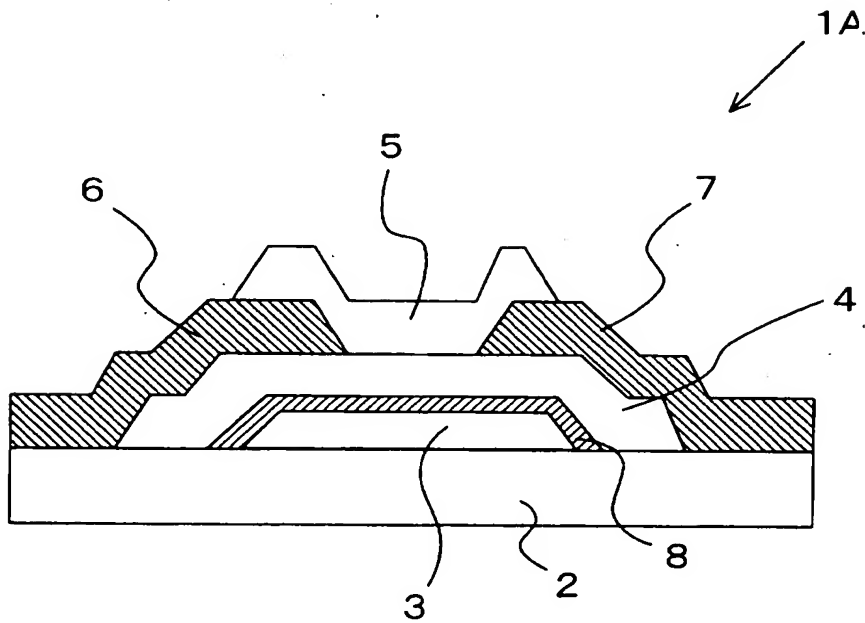


従来技術

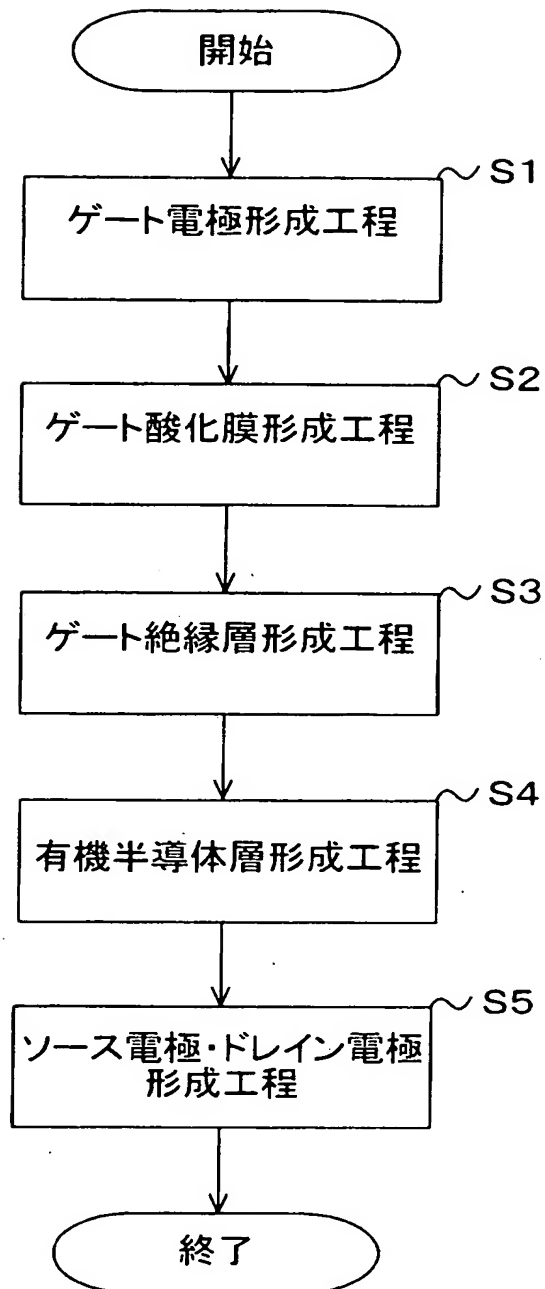
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 絶縁層の絶縁強度及び有機半導体のキャリア移動度が共に高い有機半導体素子を提供する。

【解決手段】 半導体層 5 が有機化合物からなる有機半導体素子 1 であり、ゲート電極 3 とゲート絶縁層 4 の間にゲート電極材の酸化物からなるゲート酸化膜 8 が設けられ、ゲート絶縁層 4 は有機化合物からなっている。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005016]

1. 変更年月日 1990年 8月31日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都目黒区目黒1丁目4番1号
氏 名 パイオニア株式会社